

表面処理用三価のクロム塩の開発経緯

The History of Development of Chromium()Compounds for Metal Finishing

高橋 政樹，高木 伸夫

Masaki TAKAHASHI and Nobuo TAKAGI

1 はじめに

1.1 三価クロム塩の徳山工場での動向

徳山工場の量産タイプクロム製品は重クロム酸ナトリウム，重クロム酸カリウム，重クロム酸アンモニウム，無水クロム酸，酸化クロム，塩基性硫酸クロムである。これらの製品群の中で，水溶性の三価クロム製品は塩基性硫酸クロムが唯一のものであった。

塩基性硫酸クロムは商品開発されて以来，皮なめしという特定の分野に限定されて利用されてきた。1975年に社会問題化されたクロム禍と並行し登場した六価クロムフリーをセールスポイントとする三価クロムめっきへの主薬剤としての利用は塩基性硫酸クロム関係者に大きな期待を抱かせたが，その後ほとんど進展もなく該用途への出荷は近年まで細々とした量を記録するにとどまっている。

1.2 EU及び国内の動向

一方，1996年の欧州 ELV 指令¹⁾に端を発した自動車材料・部品へ六価のクロムを使用禁止する動向は2007年7月1日から運用されることが決まり，同様の動きは電

気・電子機器へ波及し ROHS 指令²⁾，WEEE 指令³⁾等で規制されつつある(表1)。

EUのこのような動向は我が国産業界へも大きな影響を与え，ここ数年来六価のクロムフリーさらにはクロムフリーを特徴とする表面処理剤，表面処理法の開発競争が熾烈になっている。当然のことながら徳山工場においても影響は否定できずクロメート処理用途へのクロム酸出荷量の減少，表面処理業界各社からの三価のクロム塩に関する引合いの増加が傾向として伺える。

そもそも，三価のクロム塩の開発，生産を行ってきた目的はクロム製品の拡販であったが三価のクロム塩特有の錯塩化学への対応が不十分であったため不本意な経過，結末をたどった例も少なくはない。そのような経緯の中で最近の顧客各社により異なる要求事項を盛込みつつ，諸課題を処理しながらも顧客対応出来るのは昨年春より1年を費やし三価のクロム塩の錯塩電荷構造を検討⁴⁾した際に得ることが出来た知見，技術のよところが大きい。

また，表2に自動車部品に使われる六価のクロムによるクロメート処理部材を示した。

表1 内外の六価クロム規制への対応の流れ

年	機関/企業	主な対応
1992/01	A社	めっき部品からの6価クロム溶出量を自主規制 (0.3 µg/cm ² 以下, A社による溶出テスト)
1996/02	OECD	PRAT(有害物質汚染登録制度)ガイドライン加盟各国に実施勧告
1996/07	ヨーロッパ委員会 (欧州議会)	指令草案(Directive Final .Draft) 2002年1月以降の販売車から Pb, Hg, Cd, Cr ⁶⁺ を使用禁止
1996/09	国内自動車メーカー	ヨーロッパ指令草案に国内自動車メーカーが反応, 調査開始 調査内容: 欧州指令案, Volvo, GM(Opel) 規格
1997	欧州議会	2005年より Cr ⁶⁺ の使用禁止
1997/05	通産省	産業構造審議会「使用済み自動車リサイクル・イニシアティブ」
1997/09	B社	6価クロム規制対応代替処理試作サンプル提出要請, 評価
1997/10	めっき部会	平成10年12月例会: 6価クロムクロメート規制代替処理技術発表
1997/11	C社	6価クロム規制対応代替処理試作サンプル提出要請, 評価
1998/05	D社	表面処理部会: 6価クロムクロメート規制代替処理技術発表
1998/06	自動車工業界	(社)日本自動車部品工業界から(社)自動車工業界に要請状
1998/09	E社	評価部会: 6価クロム規制対応代替処理試作サンプル提出, 評価 ... 情報交換, 試作品提出その他
1998/02	表面技術環境部会	平成11年12月例会: 期待される代替技術発表
1995/6	欧州議会	2002年より Cr ⁶⁺ の使用禁止 防錆目的については除外規定(2g / 台以下)
1999/11	B社	亜鉛, 亜鉛合金めっき用6価クロムフリー皮膜製品仕様書 (5 - SEPS - 1254 - 0)発表
2000/11	F社 高炉各社	6価クロムフリー/亜鉛めっき鋼板(ジンコート 21)開発, キャノンなど採用 6価クロムフリー/亜鉛めっき鋼板開発, 販売強化
2001	欧州議会	OKOPOL 等の意見答申. 除外規定の見直し
2002/09	欧州議会	2007年7月からの登録車より, Cr ⁶⁺ 使用禁止

表2 自動車部品向けクロメート処理部材

材料(表面処理)	代表部品例
電気亜鉛めっき(クロメート)	ボルト, ナット等
亜鉛末クロム酸苛性処理(ダクロ処理)	ボルト, クランプ等
電気亜鉛 - 鉄合金めっき(クロメート)	ホーン
電気亜鉛 - ニッケル合金めっき(クロメート)	ヒュラーチューブ
メカニカル亜鉛・鉄合金めっき	クロム酸苛性皮膜(FA コート)ねじ部品
二重巻鋼管(クロメート)	ブレーキチューブ
一重巻鋼管(クロメート)	オイルクーラーなど
自動車用電気亜鉛めっき鋼板(クロメート)	レギュレータなど
自動車用溶融亜鉛めっき鋼板 およびステンレス鋼板(クロメート)	遮熱板, マフラー
アルミ部品塗装下地(クロメート)	ワイパーヘッド
自動車部品用防錆塗料 (防錆顔料: クロム酸ストロンチウム, ジンクロメート)	(シャシブラック, アニオン電着)
ジンクリッチプライマー	-
リン酸塩皮膜の仕上げ防錆剤(クロメート)	-

2 三価クロム塩の構造と特徴

2.1 三価クロム塩の錯塩構造

三価のクロムは d^2sp^3 型の電子配置を有しており、錯化合物を形成することが知られている。この錯化合物の配位数は6であり図1に示すように6個の水分子が八面体の頂点に配位した構造をとる。

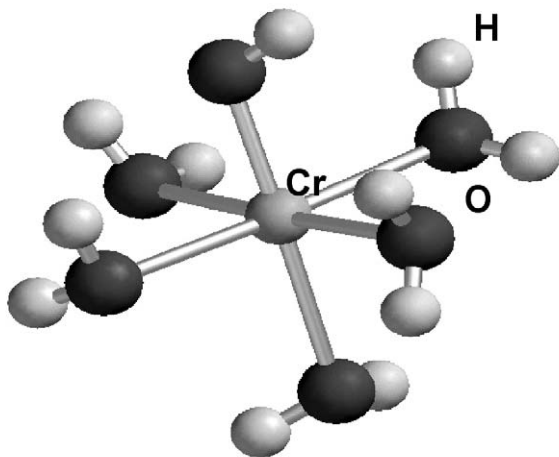


図1 クロム錯イオンの構造

徳山工場で生産している三価のクロム塩は硫酸クロム（塩基性硫酸クロム）、塩化クロム、硝酸クロム、リン酸クロム、酢酸クロム、シュウ酸クロムなどがある。図2は一例として塩化クロム、硫酸クロム、硝酸クロム水溶液の色調変化（吸光度変化）を示すものであるが、塩化クロムは緑色、硫酸クロムは青色、硝酸クロムは青紫色とそれぞれ異なる色を呈する。これらの色調は濃度、温

度、経時により複雑に変化するが、これは三価のクロム塩水溶液の錯塩構造が変化することを示唆している。

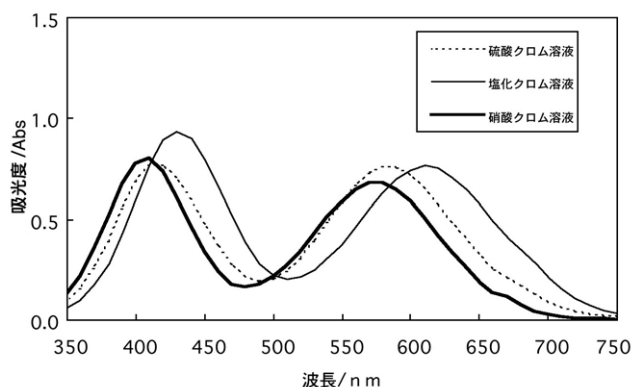
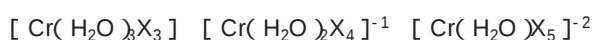


図2 各種クロム塩の吸光度曲線

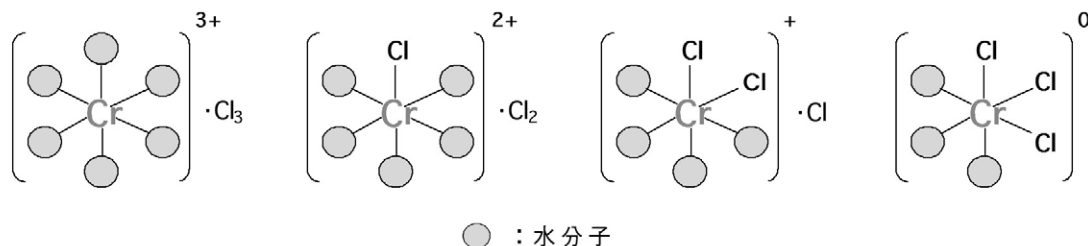
2.2 三価クロム錯塩の特徴

配位子が水の場合、クロム錯塩電荷は+3のままであるが例えば、一価の酸根、水酸基等が配位すると錯イオン電荷は次のように+3～-1に変化する。



X：一価の陰イオン

さらに塩化クロム水溶液を例に取りモデル図（図3）で示した。



●：水分子

図3 塩化クロム構造モデル

銀イオンが塩化物イオンと鋭敏に反応することは良く知られているが図3において錯イオン電荷が減少する右側のモデル（錯基内に塩化物イオンが入り込んでいる数が多いもの）ほど塩化銀 $AgCl$ の沈澱を生成し難くなる傾向にある。

2.3 配位能について

クロム原子への酸根の配位強さは次の通り⁴⁾。

過塩素酸 < 硝酸 < 塩酸 < 亜硫酸 < チオシアン酸 < ギ酸 < 酢酸 < コハク酸 < 酒石酸 < グリコール酸 < 乳酸 < フタル酸 < リンゴ酸 < クエン酸 < シュウ酸 < 水酸基

上記した配位能序列の上位のものほど配位結合が安定となりアルカリ中和による水酸化クロムの生成が難しくなる。したがって三価のクロム塩を用い、化学反応による処理を検討する際には、クロム錯塩化学抜きで論ずることは適当でない。

2.4 オール化とオクソ化

クロムに配位している水分子から水素イオンを錯基外に放出し(プロトリージス)水酸基となり、これを介し隣接するクロム原子と結合し多核錯体を形成する。このように水酸基を介しての多核化をオール化という(図4)。

このオール化は単に加熱するだけでも生じ、最初はモノオール、ついでジオール、トリオールと連鎖していく。

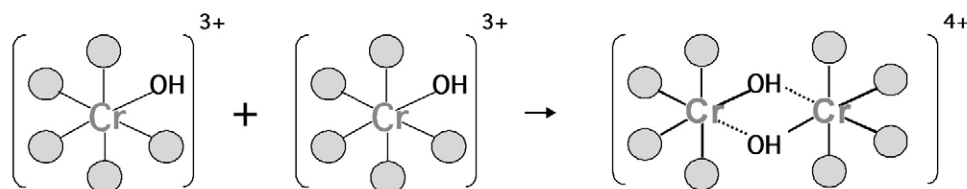


図4 オール化

このオール化錯体はさらに水素イオンを放出しオクソ化合物を形成する傾向があり、例えば次のような反応が生ずる(図5)。つまり水を配位子とするクロム錯体水溶液にアルカリを添加すると、オール化、オクソ化の進展

とともにクロム錯体サイズが増大し、錯基外へ水素イオンを放出するので電荷が減少し、最終的には水酸化クロムやオクソクロム化合物として沈澱する。

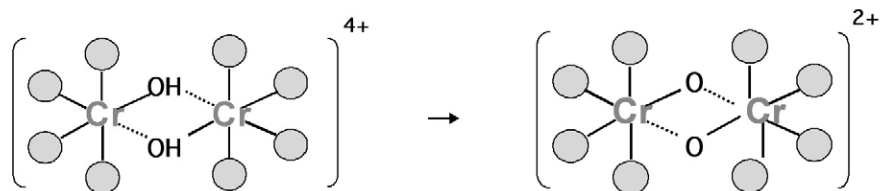


図5 オクソ化

3 三価クロム塩の開発と工業生産

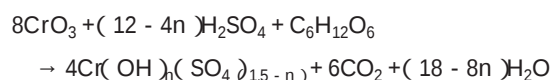
3.1 製造方法の検討

三価のクロム塩を製造する一般的な方法は、原料としてクロム酸、還元剤、目的のアニオンを含む物質(多くの場合は酸、例えば塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸あるいは有機酸)を使用する。当然ながら原料に応じた反応方法を選択することが重要となる。なかでも還元剤の選択、反応時間は反応生成物の品質を左右する大きなポイントとなる。

3.2 工業生産プロセス

3.2.1 還元剤の選択

図6に一般的な三価クロム塩水溶液の製造プロセスを示した。また、一例として還元剤にグルコースを用い、硫酸クロムを製造する際の反応式を次式に示した。硫酸添加量を調整することで任意の塩基度を有する硫酸クロムを製造することが可能である(他の三価クロム塩においても同様)。



三価のクロム塩製造時に用いる還元剤は還元反応において炭酸ガスと水とに分解するグルコース等の有機還元剤が好ましい。

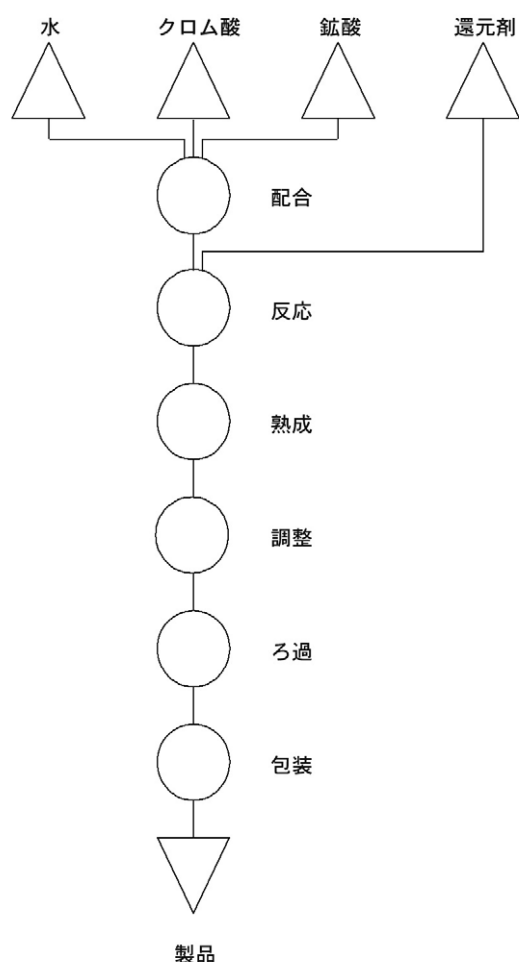


図6 一般的な三価のクロム塩の製法

3.2.2 副生成物の制御

理論的に有機還元剤は還元反応により炭酸ガスと水とに完全に分解するが、クロム酸と還元剤との反応は現実的には化学量論で完了させることは難しく、還元反応の条件である還元剤の種類、添加速度、反応温度、反応濃度、反応の酸性度、熟成時間、熟成温度等により影響され理論量以上の還元剤が必要となるのが一般的であり、理論量以上の過剰還元剤は不完全な分解物として目的製品中に全有機炭素(TOC)濃度で 10 mg/l ~ 5000 mg/l 残存する。

有機還元剤は、製品用途、製造コスト、生産性等から還元剤種類を選択することが望ましい。

4 今後の方向性

表面処理薬剤製造業界各社では、脱六価クロムに関して自社技術開発、他社の技術導入等により種々の対応を図ろうとしているが、主な表面処理技術の今後の方向性についてまとめると概ね次のように予想される。

4.1 亜鉛めっきクロメート処理

亜鉛めっきクロメートには(1)光沢クロメート(2)有色クロメート(3)黒色クロメート(4)緑色クロメート等があるが、(1),(2)はシルバー系の三価の“クロメート”へ統一、(3),(4)は黒色“三価クロメート”へ統一される方向であろう。

4.2 塗装系表面処理

ダクロ処理についてはノンクロム系の防錆皮膜の開発が数社により試みられている。

4.3 亜鉛めっき鋼板のクロメート処理

これまで塗布型クロメート処理として部分還元クロム酸と樹脂コートとの併用等に対応してきたが、鉄鋼各社とも無機系処理剤、有機樹脂被覆等によるノンクロム化成処理鋼板を商品化している。

5 おわりに

EU 指令に端を発し従来のクロメート処理から三価の“クロメート”処理あるいはクロムフリーの表面処理へと業界は活発な動きを見せている。当初、議論された六価のクロムが存在しない三価のクロムによる“クロメート”処理に防錆効果は期待できないとの指摘も立ち消え、三価のクロムにより処理された部材に求められる各種特性に関する課題も着実にクリアされつつある。

文 献

- 1) Official Journal of the European Communities, L269, 34-42(2000)
- 2) Official Journal of the European Union, L37, 19-23 (2003)
- 3) Official Journal of the European Union, L37, 24-38 (2003)
- 4) 総合皮革科学, 日本皮革技術協会.

[お問合せ先]

日本化学工業株式会社 化学品事業本部 営業二部
〒136-8515 東京都江東区亀戸 9-11-1
TEL : 03-3636-8627
FAX : 03-3636-8464
E-mail : comm.sales@nippon-chem.co.jp
Home Page : <http://www.nippon-chem.co.jp>



著 者
氏名 高橋 政樹
Masaki TAKAHASHI
所属 化学品事業本部
営業二部



著 者
氏名 高木 伸夫
Nobuo TAKAGI
所属 化学品事業本部
徳山工場
開発課